# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001555

International filing date: 27 January 2005 (27.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-073862

Filing date: 16 March 2004 (16.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



PCT/JP 2005/001555

# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

27. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2004年 3月16日

出 願 番 号 Application Number:

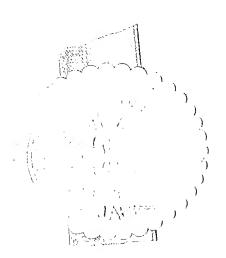
特願2004-073862

[ST. 10/C]:

[JP2004-073862]

出 願 人 Applicant(s):

JFEスチール株式会社



2005年 3月 4日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】 特許願 【整理番号】 2003S01533 【あて先】 特許庁長官殿 【国際特許分類】 C22C 38/00 【発明者】 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社 内 【氏名】 藤澤 光幸 【発明者】 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社 【住所又は居所】 内 【氏名】 加藤康 【発明者】 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社 内 【氏名】 古君 修 【特許出願人】 【識別番号】 000001258 【氏名又は名称】 JFEスチール株式会社 【代表者】 數土 文夫 【代理人】 【識別番号】 100108176 【弁理士】 【氏名又は名称】 白木 大太郎 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 070841 【納付金額】 21,000円 【提出物件の目録】 【物件名】 特許請求の範囲 1 【物件名】 明細書 1 【物件名】 図面 1 【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】

9603097

# 【書類名】特許請求の範囲

# 【請求項1】

質量比で、C:0.2%以下、Si:1.2%以下、Mn:4%以上12%以下、P:0.1%以下、S:0.03%以下、Cr:15%以上35%以下、Ni:1%以下、N:0.05%以上0.6%以下、残部Feおよび不可避的不純物からなり、オーステナイト相分率が10vo1%以上85vo1%以下であることを特徴とする溶接部耐食性に優れたフェライト・オーステナイト系ステンレス鋼。

#### 【請求項2】

さらにV:0.5%以下を含有することを特徴とする請求項1記載の溶接部耐食性に優れたフェライト・オーステナイト系ステンレス鋼。

# 【請求項3】

さらにAI:0.1%以下を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の溶接部耐食性に優れたフェライト・オーステナイト系ステンレス鋼。

#### 【請求項4】

さらにMo:4%以下、Cu:4%以下の1種又は2種を含有することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の溶接部耐食性に優れたフェライト・オーステナイト系ステンレス鋼

# 【請求項5】

さらにB:0.01%以下、Ca:0.01%以下、Mg:0.01%以下、REM:0.1%以下及びTi:0.1%以下から選ばれる1種又は2種以上を含有することを特徴とする請求項 $1\sim4$ に記載の溶接部耐食性に優れたフェライト・オーステナイト系ステンレス鋼。

# 【書類名】明細書

【発明の名称】溶接部耐食性に優れたフェライト・オーステナイト系ステンレス鋼 【技術分野】

# [0001]

本発明は、ステンレス鋼、特に溶接部耐食性に優れたフェライト・オーステナイト系ステンレス鋼に関する。

#### 【背景技術】

# [0002]

ステンレス鋼は耐食性に優れた材料として、自動車用部品、建築用部品、厨房用器具など広い用途で用いられている。このうち、フェライト・オーステナイト系ステンレス鋼は、強度および耐食性に優れ、海水などの高塩化物環境、油井などの厳しい腐食性環境用の耐食性材料として使用されている。しかし、JISに規定されているSUS 329系フェライト・オーステナイト系ステンレス鋼は、高価なNiを4%(質量比、以下同じ)以上含有するため価格が高く、また貴重なNi資源を大量に消費するという問題がある。

# [0003]

このような問題を解決するために、Ni含有量を低減したフェライト・オーステナイト系ステンレス鋼が求められており、たとえば特許文献 1 には、Ni含有量を0.1超1%未満に限定し、オーステナイトの安定性を下記に定義される I M指数を40~115にとることによって高め、Ni含有量が低くかつ引張り伸びに優れたフェライト・オーステナイト系ステンレス鋼が開示されている。ここに、I M=551-805 (C+N) %-8.52Si%-8.57%Mn-12.51Cr%-36Ni%-3.45Cu%-14Mo%である。

# [0004]

【特許文献1】特開平11-71643号公報

# 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### [0005]

しかし、特許文献 1 に提案されているフェライト・オーステナイト系ステンレス鋼は溶接部耐食性が劣るという問題がある。すなわち、フェライト・オーステナイト系ステンレス鋼は用途に応じて溶接を施された上使用されるものであるので溶接部耐食性が優れていることが必要であるが、特許文献 1 に提案されている鋼は、Ni の低減のためにオーステナイト生成元素であるNを0.1~0.3%の範囲で添加しており、そのため溶接部およびその近傍の熱影響部において高温で固溶したNがクロム窒化物として析出しやすく、クロム欠乏領域が生じて耐食性が劣化するという問題があった。

# [0006]

本発明は、従来技術にかかるこのような問題を解決し、比較的低コストで、Ni資源の省資源化を図りながら溶接部耐食性にすぐれたフェライト・オーステナイト系ステンレス鋼を提供することを目的とする。

# 【課題を解決するための手段】

#### [0007]

本発明に係るフェライト・オーステナイト系ステンレス鋼は、質量比で、C:0.2%以下、Si:1.2%以下、 $Mn:4\sim12\%$ 、P:0.1%以下、S:0.03%以下、 $Cr:15\sim35\%$ 、Ni:1%以下、 $N:0.05\sim0.6\%$ 、残部Feおよび不可避的不純物からなり、オーステナイト相分率が $10\sim85\%$ であり、溶接部耐食性に優れている。

#### [0008]

上記フェライト・オーステナイト系ステンレス鋼はさらにV:0.5%以下、Al:0.1%以下、Mo:4%以下、Cu:4%以下の1種又は2種、あるいはB:0.01%以下、Ca:0.01%以下、Mg:0.01%以下、REM:0.1%以下及びTi:0.1%以下から選ばれる1種又は2種以上を任意に含有することができる。なお、ここでいうフェライト・オーステナイト系ステンレス鋼とはフェライト相及びオーステナイト相を含むステンレス鋼であり、他にマルテンサイト相などを含んでも構わない。

# 【発明の効果】

# [0009]

本発明により、Ni資源の省資源化を図りながら溶接部耐食性に優れたフェライト・オーステナイト系ステンレス鋼を提供することができる。これにより、海水などの高塩化物環境、油井などの厳しい腐食性環境用の耐食性材料を経済的に製造することができるようになる。

# 【発明を実施するための最良の形態】

# [0010]

本発明に係るフェライト・オーステナイト系ステンレス鋼の組成(%、質量比)は下記のとおりである。

#### [0011]

#### C:0.2%以下

Cは強度を高めるために有効な元素であるが、含有量が0.2%を超えると固溶のための熱処理温度が著しく高くなり、経済性を害する。そのため、C量は0.2%以下、好ましくは、0.05%以下に制限する。

#### [0012]

#### Si:1.2%以下

Siは脱酸材として有効な元素であるが、含有量が1.2%を超えると、熱間加工性が劣化するので1.2%以下、好ましくは1.0%以下に制限する。

#### [0013]

# $Mn: 4 \sim 12\%$

Mnは優れた溶接部耐食性を得るために特に重要な元素である。図 1 は溶接部、熱影響部および母材部を含む溶接材を0.035%(質量比)の塩化ナトリウム溶液中で、 $100\sim300\,\mathrm{m}$  V v s S C E. の電位に $30\,\mathrm{m}$  i n 保持したときの腐食の有無とMn含有量との関係を示したグラフである。腐食の有無は、電流値が $1\,\mathrm{m}$  A以上の場合「腐食あり」とし、 $1\,\mathrm{m}$  A未満の場合は「腐食なし」と判定した。

#### [0014]

図 1 から明らかなように、Mn量が4%以上では溶接材の耐食性が著しく向上することが明らかである。発明者らの見解によれば、この原因は、Mn含有量が4%以上に高められると、クロム窒化物の析出温度が下がり、溶接部および溶接部近傍の熱影響部でのクロム窒化物の生成ひいてはクロム欠乏領域の発生が抑制されるためである。しかしながら、図 1 から明らかなように、Mn量が12%を超えると優れた耐食性が得られなくなる。これは、Mn含有量が12%を超えると母材部に多数のMnS等の腐食起点が形成されるためであると考えられる。したがって、Mn量は4%以上12%以下、好ましくは5.2%以上10%以下に制限される。

#### [0015]

# P:0.1%以下、S:0.03%以下

Pは耐隙間部耐食性に有害な元素であり、特に0.1%を超えると影響が顕著になるので0.1%、好ましくは0.05%以下とする。Sは熱間加工性に有害な元素であり、0.03%を超えると影響が顕著になるので0.03%以下、好ましくは0.02%以下とする。

#### [0016]

#### Cr:15~35%

Crは、ステンレス鋼に耐食性を付与する重要な成分であり、本発明においても15%未満では十分な溶接部耐食性が得られない。しかし、Cr含有量が35%を超えると、鋼中にオーステナイト相を形成することが困難となり、所期のフェライト・オーステナイト系ステンレス鋼が得られない。したがってCrは15%以上35%以下、好ましくは17%以上30%未満に制限される。

#### Ni:1%以下

Niはオーステナイト形成促進元素であり、フェライト・オーステナイト系組織を生成するのに有用である。しかし、高価な合金元素であり、資源保護必要もある。これらの観点

からNi含有量は、1%以下、好ましくは0.9%以下に制限される。

#### [0017]

 $N: 0.05 \sim 0.6\%$ 

Nもオーステナイト形成促進元素であり、本発明においては、Niの代替成分として合金される。Ni含有量を1%以下に制限した場合には、N含有量を0.05%以上としないと、十分な量のオーステナイト相が形成されない。しかしながら、0.6%を超えると溶接部にブローホールが発生し、溶接性を低下させる原因となる。したがって、本発明においては、Nは0.05 $\sim$ 0.6%、好ましくは、0.08 $\sim$ 0.4%に制限される。

## [0018]

本発明では、上記元素に加え以下の元素を必要に応じて含有させることができる。

#### [0019]

Ⅴ:0.5%以下

Vは鋼の組織を微細化し、強度を高める効果がある。しかし、0.5%を超えると、焼鈍温度を高めてもV化合物の析出を減じることが困難となり、張り出し成形性が劣化するので、上限を0.5%以下、好ましくは0.2%以下に制限する。

#### [0020]

A1:0.1%以下

Alは脱酸剤として利用することができ、脱酸剤として必要な限度において含有させることができる。しかし0.1%を超えると、窒化物を形成して鋼板の疵の原因となるので、その含有量(残留量)は0.1%以下、好ましくは0.02%以下とする。

#### [0021]

Mo:4%以下、Cu:4%以下

これらの元素はともに耐食性を向上させるのに有用である。しかしながら、Moは含有量が4%を超えても耐食性を向上効果が飽和し、経済性を損なうので、その含有量は4%以下、好ましくは2%以下とする。一方、Cuについては、4%を超えると熱間加工性が著しく劣化するので、その含有量は4%以下、好ましくは2%以下とする。

# [0022]

B:0.01%以下、Ca:0.01%以下、Mg:0.01%以下、REM:0.1%以下、Ti:0.1%以下これらの元素は鋼の熱間加工性を向上させるのに有用であり、それぞれその目的を達成し、過剰含有による弊害が発生しない範囲において含有させることができる。すなわちBは過剰含有により耐食性が劣化しない範囲で0.01%以下、好ましくは、0.005%以下含有させることができる。同様の理由により、Ca、Mg、REMはそれぞれ0.01%以下、好ましくは、0.005%以下、Mgは0.01%以下、好ましくは0.005%以下、REMは0.1%以下、好ましくは0.05%以下含有させることができる。Tiは過剰に含有すると、窒化物の形成により鋼板の疵の原因になるので、0.1%以下、好ましくは、0.05%以下の範囲で含有させることができる。

#### [0023]

残部Feを除き不可避的不純物

上記成分以外の成分は不可避的不純物を除いてFeである。不可避的不純物としては、脱酸生成物である0(酸素)等が挙げられる。これらは不可避的に残留する場合を含め、極力低減することが望ましい。

#### [0024]

本発明に係る鋼は、上記組成を有するとともに、その金属組織が組織中のオーステナイト相分率が10vo1%以上85vo1%以下であるフェライト・オーステナイト系ステンレス鋼であることを必要とする。図2は母材部を含む溶接材の耐食性に及ぼすオーステナイト相分率の影響を示すグラフである。耐食性の測定方法は図1の場合と同様である。図2から明らかなように、オーステナイト相分率が10vo1%以上となると、溶接部耐食性が著しく向上する。

#### [0025]

この理由は、本発明の技術的範囲の解釈に影響を与えるものではないが、発明者らは以

下のよう推察している。すなわち、一般には、Ni含有量が低くN含有量が高いフェライト・オーステナイト系ステンレス鋼では、溶接後冷却時にCrおよびNの拡散速度が速いため、フェライト相を含む結晶粒界でクロム窒化物が析出し、そのためクロム欠乏領域が発生しやすいと考えられている。しかし、本発明のように10vo1%以上、特に15vo1%以上のオーステナイト相を有するフェライト・オーステナイト系ステンレス鋼では、オーステナイト相生成能が高いため、フェライト相を含む結晶粒界でCrが減少しても、その部分がオーステナイト相に変態してクロム窒化物の溶解度が高まり、結果としてクロム欠乏領域が減少するのである。

# [0026]

しかしながら、オーステナイト相分率が85vo1%を超えると、応力腐食割れ感受性が著しく高まる。上記の理由によって、本発明では、オーステナイト相分率を $10\sim85$ vo1%、好ましくは $15\sim85$ vo1%とする。

# [0027]

なお、オーステナイト相分率とは、組識中に占めるオーステナイトの体積率であり、典型的には鋼組織を顕微鏡下で観察し、組識中に占めるオーステナイトの割合を線分法あるいは面分法測定することで決定できる。具体的には、試料を研磨の後、赤血塩溶液(フェリシアン化カリウム(K3 [Fe (CN)  $_6$ ]):  $30\,g$  + 水酸化カリウム(K0H):  $30\,g$  + 水( $H_2$  0):60ml)にてエッチングすると、光学顕微鏡下ではフェライト相は灰色、オーステナイト相およびマルテンサイト相は白色と判別されるので、灰色部と白色部の占める分率を関像解析によって求め、白色部の比率をオーステナイト相分率とするのである。厳密にいうと、本方法ではオーステナイト相とマルテンサイト相を見分けることができず、白色部にマルテンサイト相だけではなく、マルテンサイト相も含まれることが有り得るが、たとオーステナイト相だけではなく、マルテンサイト相も含まれることが有り得るが、たとイト相分率および他の条件が満たされれば、目的の効果が得られる。このようなオーステナイト相分率は鋼組成および鋼板製造熱履歴により制御することができる。

#### 【実施例】

#### [0028]

表 1、 2 に示す組成を有する各種鋼を真空溶解あるいは窒素分圧を最大0.9気圧( $882\,h$  P a)までの範囲で制御した雰囲気中で溶製し、鋼スラブ(または鋼塊、鋳塊)とした後、常法に従って、熱間圧延、冷間圧延し、その後 $900\sim1300$   $\mathbb C$  の温度で仕上げ焼鈍を行い、板厚 $2.25\,m$  の冷延焼鈍板を得た。得られた冷延焼鈍板についてオーステナイト相分率を測定し、さらにTIG溶接機を用いて、投入電力 $900\,W$ 、速度 $30\,c$  m/minの条件で、約 $5\,m$  m幅の溶接ビードを置いた。

#### [0029]

得られた溶接ビード、熱影響部および母材部を含む1辺が25mmの試験片について、表面スケールを研削後、0.035%(質量比)塩化ナトリウム水溶液中で100、200および300m V v s S C E . の電位に30分間保持し、1m A 以上の電流が発生した試料を「腐食有り」、1m A 以上の電流が発生しなかった試料を「腐食なし」と評価した。試験結果を表 3 に示す。表 3 において、〇印は「腐食なし」、×印は「腐食あり」の場合である。本発明鋼の溶接材は、200m V v s S C E . の電位までは腐食が発生せず、溶接部の耐食性に優れていることが明らかである。

#### [0030]

# 【表1】

	備考	発明例	発明例	発明例	発明例	比較例	比較例	発明例	発明例	発明例	発明例	発明例	比較例	比較例	発明例
	その他														
	0	0.0031	0.0026	0.0031	0.0066	0.0030	0.0028	0.0031	0.0016	0.0032	0.0055	0.0025	0.0036	0.0013	0.0034
	z	0.058	0.159	0.262	0.463	0.169	0.165	0.173	0.171	0.170	0.169	0.170	0.170	0.040	0.059
公	Λ	0.041	0.051	0.030	0.051	0.028	0.026		0.051	0.023	0.033	0.016	0.021	0.001	0.001
松	Al	0.009	0.00	0.011	0.012	0.005	0.001	0.001 0.031	0.006 0.051	0.007	900.0	0.005	0.001	0.015	0.013
)	Cu	0.48	0.51	0.46	0.50	0.50	0.48	0.49	0.50	0.50	0.50	0.52	0.51	0.01	0.01
徘	Ni	0.49	0.43	0.55	0.43	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	Çr	17.8	19.9	22.1	26.3	18.9	19.0	19.0	18.8	19.0	18.9	19.0	19.1	20.1	19.8
化	S3	0.0031	0.0033	0.0025	0.0055	0.0028	0.0022	0.0031	0.0016	0.0044	0.0009	0.0021	0.0031	0.0055	0.0033
	P	0.025	0.023	0.025	0.025	0.031	0.026	0.033	0.028	0.033	0.030	0.029	0.020	0.031	0.032
	Mn	5.32	5.28	5.31	5.26	0.98	3.42	4.33	5.26	7.31	9.00	11.03	14.89	5.28	5.26
	$\mathbf{Si}$	0.49	0.51	0.53	0.52	0.49	0.55	0.51	0.53	0.51	0.55	0.51	0.49	0.50	0.10
	C	0.010	0.009	0.010	0.011	0.012	0.011	0.011	0.010	0.012	0.009	0.010	0.012	0.013	0.010
鋼板	番号	1	2	3	4	5	9	7	8	6	10	11	12	13	14

[0031]

# 【表2】

					化	.57	孙		松	尔				備考
9	C	$\mathbf{S}_{\mathbf{i}}$	Mn	Ъ	တ	Cr	Ni	Çn	A1	Λ	z	0	その他	
	0.012	0.51	5.27	0.032	0.0026	20.0	0.01	0.01	0.016	0.001	0.080	0.0026		発明例
	0.010	0.51	5.30	0.033	0.0031	20.0	0.01	0.01	0.015	0.001	0.129	0.0022		発明例
_	0.010	0.50	5.27	0.028	0.0033	20.2	0.01	0.01	0.01 0.021	0.001	0.231	0.0020		発明例
	0.000	0.50	5.30	0.026	0.0025	20.0	0.01	0.01	0.022	0.001	0.311	0.0033		発明例
	0.010	0.55	5.33	0.027	0.0018	20.1	0.81	0.73	0.013	0.001	0.292	0.0025		発明例
	0.121	0.46	5.31	0.028	0.0018	19.5, 0.51		0.46	0.055	0.151	0.212	0.0061		発明例
	0.008	0.61	5.33	0.033	0.0031	20.1	0.46	2.13	0.023	0.056 0.155	0.155	0.0081		発明例
	0.005	0.54	5.25	0.031	0.0061	19.6	0.53	0.55	0.015	990.0	0.188	0.0056	Mo:3.15	発明例
	900.0	0.55	5.28	0.028	0.0025	19.3	0.55	0.53	0.011	0.081	0.213	0.0056	B:0.0025	発明例
	0.005	0.46	5.22	0.033	0.0005	19.2	0.36	0.43	0.031	0.061	0.211	0.031 0.061 0.211 0.0022	Ca:0.0035	発明例
	0.012	0.81	5.51	0.038	0.0006	20.3	0.51	0.55	0.015	0.081	0.199	0.0022	Mg:0.0033	発明例
	0.008	0.55	5.33	0.029	0.0008	19.9	0.37	0.39	0.031	0.071	0.185	0.0031	REM:0.021	発明例
	0.012	0.46	5.35	0.034	0.0009 21.0		0.36	0.51	0.012	0.077	0.185	0.0018	Ti:0.0025	発明例
										1				

[0032]

# 【表3】

鋼板	オーステナイ	腐	食発生有無	<u>"</u> *	
番号	ト分率(vol%)	100mV	200mV	300 mV	備考
1	48	0	0	×	発明例
2	55	0	0	0	発明例
3	53	0	0	0	発明例
4	28	0	0	0	発明例
_ 5	51	×	×	×	比較例
6	55	×	×	×	比較例
7	57	0	0	0	発明例
8	56	0	0	0	発明例
9	56	0	0	0	発明例
10	60	0	0	0	発明例
11	58	0	0	×·	発明例
12	55	0	×	×	比較例
13	5	×	×	×	比較例
14	12	0	0	×	発明例
15	17	0	0	0	発明例
16	30	0	0	0	発明例
17	51	O	0	0	発明例
18	65	0	0	0	発明例
19	85	0	. 0	0	発明例
20	46	0	0	0	発明例
21	53	0	0	0	発明例
22	41	0	0	0	発明例
23	55	0	0	0	発明例
24	56	0	0	0	発明例
25	50	0	0	0	発明例
26	46	0	0	0	発明例
27	43	0	0	0	発明例

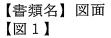
\*○:腐食なし、×:腐食あり

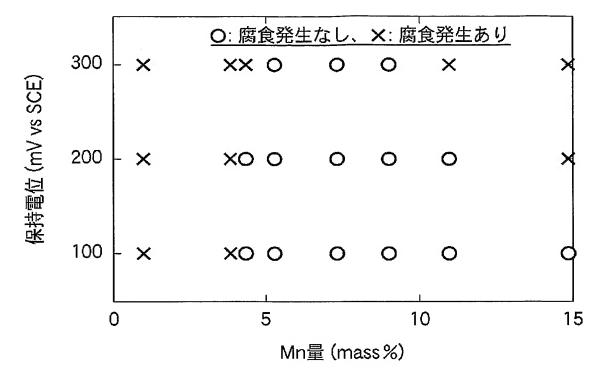
# 【図面の簡単な説明】

[0033]

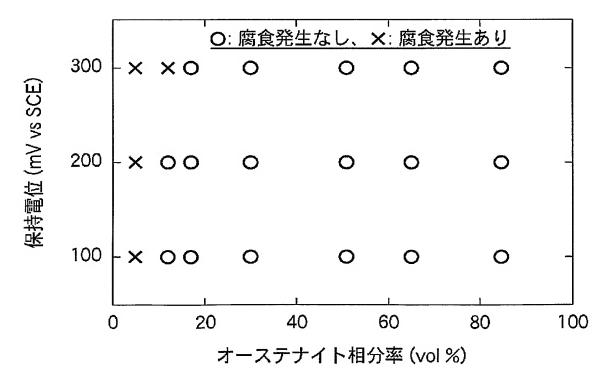
【図1】図1は溶接部、熱影響部および母材部を含む溶接材を0.035%(質量比)の塩化ナトリウム溶液中で、 $100\sim300\,\mathrm{m\,V\,}$  vs SCE.の電位に30分間保持したときの腐食の有無とMn含有量との関係を示したグラフである。

【図2】母材部を含む溶接材の耐食性に及ぼすオーステナイト相分率の影響を示すグラフである。





【図2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 低コストで、Ni資源の省資源化を図りながら溶接部耐食性にすぐれたフェライト・オーステナイト系ステンレス鋼を提供する。

【解決手段】 質量比で、C:0.2%以下、Si:1.2%以下、Mn:4以上12%以下、P:0.1%以下、S:0.03%以下、 $Cr:15\sim35\%$ 、Ni:1%以下、 $N:0.05\sim0.6\%$ 、残部Feおよび不可避的不純物からなり、オーステナイト相分率が $10\sim85$ vol%であり、溶接部耐食性に優れている。上記フェライト・オーステナイト系ステンレス鋼はさらにV:0.5%以下、Al:0.1%以下、Mo:4%以下、Cu:4%以下の1種又は2種、あるいはB:0.01%以下、Ca:0.01%以下、Mg:0.01%以下、REM:0.1%以下及びTi:0.1%以下から選ばれる1種又は2種以上を任意に含有することができる。

【選択図】

図 1

ページ: 1/E

# 認定・付加情報

特許出願の番号

特願2004-073862

受付番号

5 0 4 0 0 4 2 8 6 2 6

書類名

特許願

担当官

第五担当上席

0 0 9 4

作成日

平成16年 3月17日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成16年 3月16日

特願2004-073862

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001258]

1. 変更年月日

2003年 4月 1日

[変更理由]

名称変更 住所変更

住 所

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号

氏 名

JFEスチール株式会社